

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Nikola Kozlíková

**Využití modifikovaného biocharu pro zachyt amoniaku z
odpadního vzduchu**

Using a modified biocharge to capture ammonia from the exhaust air

Bakalářská práce

Vedoucí práce: **RNDr. Petra Innemanová, Ph.D.**

Jince, 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze

.....
Podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala RNDr. Petře Innemanové, Ph.D. za její čas, ochotu a trpělivost, které mi věnovala při psaní mé bakalářské práce. A hlavně za její vřelý přístup a podporu v čase, kdy jsem si nevěděla rady.

Dále bych chtěla moc poděkovat své rodině a příteli za jejich dlouhodobou podporu při studiu.

Abstrakt

V mé práci jsem se zabývala porovnáním různých typů pevných materiálů na bázi biocharu, které by mohly sloužit jako náplň do filtrů na zachyt amoniaku. Pro testování nejvhodnějšího materiálu byly použity 3 vzorky biocharu připraveného z anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu při teplotách 200°C, 400°C a 600°C, 3 vzorky biocharu připraveného z dubového dřeva při teplotách 260°C, 400°C a 600°C, 2 vzorky biocharu připraveného ze směsi čistírenského kalu a dřevní štěpky předem vysušené v poloprovozní jednotce biologického dosoušení, vysušený anaerobně stabilizovaný čistírenský kal a dřevěné uhlí. Materiály byly impregnovány 50% roztokem kyseliny sírové. Poté byly vystaveny parám amoniaku po dobu potřebnou ke kompletnímu proběhnutí reakce na povrchu impregnovaného materiálu. Díky chemické reakci vzniká síran amonný, který lze využít jako hnojivo v zemědělství. Je známo, že přídavek biocharu má pozitivní vliv na půdu. V případě kombinace biocharu a síranu amonného může jít o zajímavé půdní aditivum. Mohlo by se jednat o alternativu tzv. scrubberů (praček vzduchu), kde je amoniak zachytáván probubláváním zředěné kyseliny sírové. Přeprava a aplikace takto vzniklého roztoku síranu amonného není příliš výhodná z ekonomického hlediska.

K podrobnější charakterizaci impregnovaných materiálů byla stanovena hydrofobita a vodní nasákavost za účelem predikce účinnosti zachytu amoniaku pro daný materiál. S ohledem na další uplatnění materiálu v zemědělství byl dále sledován obsah polyaromatických uhlovodíků (PAU). Oproti očekávání účinnost zachytu nepřímo korelovala s hodnotou specifického povrchu biocharu. Mechanismus zachytu amoniaku bude zřejmě spočívat v kombinaci více faktorů.

Po vyhodnocení výsledků jednotlivých testů vykazovaly nejlepší výsledky zachytu amoniaku materiály K-400 a K-600, tedy biochar připravený z čistírenského kalu při teplotách 400 a 600°C. Poměrně vysoký zachyt byl pozorován také pro vysušený čistírenský kal a vzorek K-200. Při zvyšování měřítka pokusu je třeba vzít v úvahu energetickou náročnost přípravy biocharu a zvolit kompromis s mírně sníženou účinností zachytu při nižší teplotě přípravy biocharu (torefakce).

Klíčová slova: biouhel, amoniak, kyselina sírová, síran amonný, čistírenský kal

Abstract

In my work I have dealt with the comparison of different types of biochar based solid materials, which could serve as a filling for ammonia capture filters. Three samples of biochar prepared from anaerobically stabilized sewage sludge were used to test the most suitable material at temperatures of 200 ° C, 400 ° C and 600 ° C, 3 samples of biochar prepared from oak wood at temperatures of 260 ° C, 400 ° C and 600 ° C, 2 samples of biochar prepared from a mixture of sewage sludge and wood chips pre-dried in a pilot scale biological drying plant, dried anaerobically stabilized sewage sludge and charcoal. The materials were impregnated with 50% sulfuric acid solution. They were then exposed to ammonia vapors for the time needed to complete the reaction on the surface of the impregnated material. Due to the chemical reaction, ammonium sulfate is produced, which can be used as a fertilizer in agriculture. It is known that the addition of biochar has a positive effect on the soil. In the case of a combination of biochar and ammonium sulphate, this may be an interesting soil additive. It could be an alternative to so-called scrubbers, where ammonia is trapped by bubbling dilute sulfuric acid. Transportation and application of the ammonium sulphate solution thus formed is not economically advantageous.

To characterize the impregnated materials in more detail, hydrophobicity and water absorption were determined to predict the efficiency of ammonia capture for the material. With regard to further use of material in agriculture, the content of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) was further monitored. Contrary to expectations, the capture efficiency was indirectly correlated with the specific biochar surface area. The mechanism of ammonia capture is likely to be a combination of several factors.

After evaluating the results of the individual tests, K-400 and K-600, the biochar prepared from sewage sludge at temperatures of 400 and 600 ° C, showed the best results of ammonia capture. Relatively high capture was also observed for dried sewage sludge and sample K-200. When increasing the scale of the experiment, it is necessary to take into account the energy intensity of the biochar preparation and to choose a compromise with a slightly reduced capture efficiency at a lower biochar (torrefaction).

Key words: biochar, ammonia, sulfuric acid, ammonium sulfate, sewage sludge

1 Amoniak	7
1.1 Chemické vlastnosti	7
1.2 Přírodní koloběh	7
1.3 Využití amoniaku.....	8
1.4 Měření emisí amoniaku	8
1.5 Legislativa ošetřující emise amoniaku	9
1.6 Dopady na člověka	10
1.7 Dopady na životní prostředí.....	10
1.8 Odstraňování amoniaku z odpadního vzduchu	10
1.8.1 Odstraňování emisí amoniaku pomocí biotricklingového filtru	11
1.8.2 Adsorpce amoniaku na sorbentu na bázi huminových kyselin.....	12
1.8.3 Biochar a snížení emisí amoniaku během kompostování.....	12
1.8.4 Odstraňování amoniaku pomocí chemické reakce s kyselinou sírovou	12
1.8.4.1 Chemická pračka vzduchu.....	12
1.8.4.2 Adsorpce amoniaku na zeolitu	12
1.8.4.3 Adsorpce amoniaku na biochar impregnovaný kyselinou sírovou	13
2 Biochar	14
2.1 Velikost specifického povrchu biocharu a jeho absorpční schopnosti	14
2.2 Biochar v zemědělství	15
2.2.1 Zlepšení kvality půd	15
2.2.2 Zlepšení kvality vlastností biocharu	16
2.3 Další využití biocharu	16
2.4 Rizika	17
3 Čistírenský kal	17
3.1 Kal	17
3.2 Čistírna odpadních vod	17
3.2.1 Rozdělení čistíren odpadních vod	18
3.2.2 Zjednodušený popis čistírny odpadních vod	18
3.3 Kalové hospodářství.....	19
3.3.1 Zjednodušený popis kalového hospodářství.....	19
3.3.2 Využití kalu z čistíren odpadních vod.....	19
3.3.2.1 Energetické využití kalů	20
3.3.2.2 Další možnosti využití	20
3.3.3 Biochar z čistírenských kalů	20
3.4 Rizika čistírenských kalů.....	21

3.5	Legislativa pro nakládání s čistírenskými kaly.....	22
4	Síran amonný	24
5	Cíl práce	25
6	Experimentální část.....	26
6.1	Vzorky	27
6.1.1	Vzorky pro modelové testy.....	27
6.1.2	Vzorky z poloprovozní jednotky.....	27
6.2	Pomůcky a chemikálie.....	28
6.2.1	Pomůcky.....	28
6.2.2	Chemikálie	29
6.3	Použité metody.....	29
6.3.1	Impregnace kyselinou sírovou a následná reakce v nadbytku amoniaku - stanovení množství vzniklého síranu amonného gravimetricky	29
6.3.2	Nasákavost materiálu	30
6.3.3	Stanovení obsahu polyaromatických uhlovodíků (PAU).....	30
6.3.4	Vodoodpudivost materiálu – hydrofobita	31
6.4	Výsledky	32
6.4.1	Výsledný záchyt amoniaku na impregnovaném materiálu kyselinou sírovou.....	32
6.4.1.1	Výsledky záchytu amoniaku na materiálu modelových testů	32
6.4.1.2	Výsledky záchytu amoniaku na vzorky z poloprovozních testů.....	34
6.4.2	Nasákavost materiálu	35
6.4.2.1	Vzorky modelových testů.....	35
6.4.2.2	Vzorky z poloprovozních testů.....	36
6.4.3	Obsah polyaromatických uhlovodíků	37
6.4.4	Vodoodpudivost materiálu – hydrofobita	37
7	Diskuze	38
8	Závěr	40

Seznam zkratek

NH_4 – amoniak

NH_4OH – hydroxid amonný

CO_2 – oxid uhličitý

N_2O – oxid dusný

PEL – přípustný expoziční limit

NPK – nejvyšší přípustná koncentrace

EO – ekvivalentní obyvatel

ČOV – čistírna odpadních vod

PCB - polychlorované bifenyly

PAHs - polycyklické aromatické uhlovodíky

AOX - adsorbovatelné organicky vázané halogeny

NH_4NO_3 – dusičnan amonný

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – síran amonný

H_2SO_4 – kyselina sírová

Úvod

Díky lidské, stále intenzivnější průmyslové a zemědělské činnosti neustále stoupají emise amoniaku do životního prostředí. Světové emise amoniaku jsou vyčísleny na 22 až 35 milionů tun za rok (Kvasničková, A., 2003). Největší antropogenní zdroj emisí amoniaku je zemědělská živočišná výroba. A to především chovy prasat a drůbeže. Existuje řada zkušeností s odstraňováním amoniaku ze zemědělských živočišných provozů. Tyto poznatky lze aplikovat i pro metody odstraňování amoniaku ze sušení čistírenského kalu, kterým se zabývám v mé bakalářské práci.

V mé bakalářské práci jsem se zabývala právě problematikou odstraňování emisí amoniaku. Respektive porovnáním 10 různých typů pevných materiálů převážně na bázi biocharu. Materiály byly impregnovány zředěnou kyselinou sírovou a následně byly testovány, s jakou účinností se zachytí amoniak na jednotlivých materiálech. Materiál s nejlepší účinností zachytu by mohl sloužit jako náplň filtrů pro odstraňování amoniaku z odpadního vzduchu. Testovány byly 3 vzorky biocharu připraveného z anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu při teplotách 200°C, 400°C a 600°C, 3 vzorky biocharu připraveného z dubového dřeva při teplotách 260°C, 400°C a 600°C, 2 vzorky biocharu připraveného ze směsi čistírenského kalu a dřevní štěrky předem vysušené v poloprovozní jednotce biologického dosoušení, vysušený anaerobně stabilizovaný čistírenský kal a dřevěné uhlí. Díky chemické reakci mezi kyselinou sírovou a amoniakem, vznikne síran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, který lze použít jako hnojivo v zemědělství. Nejčastěji bývá ve formě bílého, nažloutlého nebo šedivého prášku či bílých krystalků.

Výsledný produkt testování by navíc mohl obsahovat biochar. Biochar neboli biouhel je jemnozrnný materiál, který má pozitivní vliv na kvalitu zemědělské půdy. Biochar vzniká pyrolýzou, tedy termickým procesem bez přístupu kyslíku. Surovinou pro výrobu biocharu mohou být různé zdroje organické hmoty, zbytky z lesního i polního hospodářství, z chovu zvířat, i komunálního odpadu.

1 Amoniak

Amoniak se v dnešní době řadí mezi běžné polutanty ovzduší. Pochází jak z přírodních, tak antropogenních zdrojů. Mezi přírodní zdroje patří např. rozklad těl uhynulých zvířat a rostlin. Mezi antropogenní zdroje patří např.: průmyslová činnost, doprava, zemědělství a chov hospodářských zvířat. (Kvasničková, A., 2003). Přičemž největší antropogenní zdroj amoniaku je zemědělská živočišná výroba, která vyprodukuje 20 až 30 milionů tun za rok. Významnými producenty amoniaku jsou v dnešní době hlavně chovy drůbeže a prasat, které jsou známé díky svému intenzivnímu zápachu. Jedná se zejména o produkci hnoje a kejdy z těchto chovů.

1.1 Chemické vlastnosti

Amoniak se může dále nazývat čpavek či čpavková voda. Chemický vzorec je NH_3 . Může se vyskytovat také ve formě NH_4OH . Za normálních podmínek je amoniak bezbarvý plyn, pro který je typický čpící štiplavý zápach. Amoniak je látka, která je velmi dobře rozpustná ve vodě a reaguje s kyselinami za vzniku amonných solí. Vůči kovům má velice korozivní účinky, zejména vůči slitinám mědi (web 3). Amoniak patří mezi polutanty vyskytující se současně v plynné fázi (NH_3), i ve formě amonných iontů v atmosférických aerosolech (jako NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), (Zapletal, M., Chroust, P., 2006).

1.2 Přírodní koloběh

Amonné ionty a dusíkaté organické látky jsou zdrojem dusíku pro rostliny, které jsou zdrojem potravy pro býložravce nebo po svém odumření vstupují do dekompozičních potravních řetězců v půdě (Šantrůček, J., et al. 2018). Půdní organismy dusíkaté organické látky přijímají, transformují nebo zabudovávají do vlastní biomasy. Přebytný dusík vyloučí zpět do půdy ve formě amonných iontů, močoviny nebo jednoduchých organických meziproduktů metabolismu. Močovina se v půdě přeměňuje na amoniak. Vylučování dusíku ve formě amonných iontů se nazývá mineralizace (též amonifikace) organických látek. Amonné ionty jsou přijímány rostlinami a mikroorganismy a zabudovány do biomasy (imobilizace), nebo jsou v procesech nitrifikace přeměněny nitrifikačními bakteriemi na nitrity (NO_2^-) a potom na nitráty (NO_3^-). V zásaditých půdách se významná část amoniaku

uvolní v plynné podobě do atmosféry. Nitráty jsou přijímány rostlinami a mikroorganismy pro tvorbu biomasy (Šantrůček, J., et al. 2018).

1.3 Využití amoniaku

Amoniak má široké využití nejen v průmyslu, ale také ve farmacii a zemědělství. Slouží především k výrobě kyseliny dusičné, výbušnin, tenzidů, polymerů, některých pesticidů, kaučuku, průmyslových hnojiv a farmaceutických výrobků. Amoniak lze také použít jako náplň chladících technologií (tedy jako průmyslové chlazení a k výrobě ledu).

1.4 Měření emisí amoniaku

Metody měření amoniaku lze rozdělit na:

- Manuální metody stanovení
- Instrumentální online metody stanovení
- Normované metody stanovení

(web 2)

Pro stanovení amoniaku v plynných směsích lze využít několik manuálních metod. Výběr k tomuto stanovení závisí na předpokládaném obsahu analytu ve vzorkované vzdušnině. Všechny metody pro stanovení amoniaku v plynných směsích jsou založeny na dvou krocích. V prvním kroku je amoniak absorbován do vodného roztoku kyseliny sírové. Ve druhém kroku se exponovaný absorpční roztok upraví a poté je podroben analýze, nebo se nejprve amoniak před analýzou z absorpčního roztoku vydestiluje.

Přehled manuálních metod stanovení:

- Nepřímé odměrné stanovení (dle ČSN 834728-3)
- Fotometrické stanovení (dle ČSN 834728-4)
- Potenciometrická metoda (dle ČSN 834728-5)

(web 2)

Instrumentální metody pro stanovení amoniaku v pracovním ovzduší používají FTIR spektrometrii (NIOSH method 3800 1994), tedy infračervenou spektroskopie. Principem této metody je interakce molekul tvořících vzorek s infračerveným zářením.

V pracovním prostředí se stanovuje krátkodobá a průměrná denní koncentrace amoniaku pomocí metod:

- Indofenolová metoda (dle ČSN 835711)
- Iontová chromatografie s konduktometrickým detektorem (NIOSH method 6016 1994)

(web 2)

Normované metody stanovení amoniaku v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů se řídí a platí dle normy ČSN 834728, část 1-5.

Měření intenzity zápachu amoniaku se může provádět například pomocí vakuové vzorkovací nádoby s regulací průtoku vzduchu. Amoniak může být ve vzduchu rozpuštěn na velikost 50 ppm (Chaisongkroh, N., et al. 2012).

1.5 Legislativa ošetřující emise amoniaku

Emise amoniaku jsou legislativně upraveny v Zákoně č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší. Na území České republiky nejsou emise amoniaku zpoplatněny. Údaje o množství emisí se získávají pomocí měření a výpočtů. Limity platící na území České republiky pro koncentraci amoniaku jsou PEL – $14 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, NPK – P – $36 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Úřad pro bezpečnost a ochranu zdraví stanovil limit při práci na 50 ppm během 8 hodinového pracovního dne (Chaisongkroh, N., et al. 2012). Znečišťování životního prostředí amoniakem, jehož producenti jsou intenzivní chovy drůbeže a prasat, je vymezeno v Zákoně č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci. Pokud chov přesáhne limity, které jsou v daném zákoně vymezeny je povinnost majitele požádat o vydání integrovaného povolení. Dále důležitým dokumentem je Nařízení Evropského Parlamentu a Rady č. 166/2006, které zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek.

1.6 Dopady na člověka

Koncentrace amoniaku v běžném prostředí nepředstavuje riziko pro lidské zdraví. Jeho pronikavý štiplavý zápach je z pohledu možného rizika na lidské zdraví určitou výhodou, jelikož včas upozorní na přítomnost tohoto plynu v ovzduší a zabrání tím zvýšit koncentraci na nebezpečnou úroveň. Zvýšená koncentrace amoniaku dráždí oči, kůži, ústa, nosní sliznici, hltan, plíce, vyvolává kašel či dušnost a může způsobit bolesti hlavy, nespavost, zvracení či alergie. Při koncentrace $3,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ je i krátkodobá expozice smrtelná (web 3).

1.7 Dopady na životní prostředí

Rozvoj průmyslové a zemědělské výroby je spojen s řadou negativních jevů, které způsobují zhoršování kvality životního prostředí. Mezi vážně ohrožené složky patří především atmosféra (Chýlková, J., et al. 1995).

V zemědělské oblasti dochází k negativním účinkům při hnojení. Například nezapravené hnojivo síran amonný, v teplých a suchých podmínkách, vytěká ve formě amoniaku do ovzduší, což má vliv na složení atmosféry.

V atmosféře se amoniak váže na sírany či dusičnany, a tím vznikají poměrně stabilní soli, které se pomocí deště či spadu dostávají do půdy a vodních toků. Amoniak je rovněž jedním z původců fotochemického smogu vyskytující se především ve městech (web 3).

1.8 Odstraňování amoniaku z odpadního vzduchu

Odstraňovat amoniak z odpadního vzduchu lze pomocí několika technologií, například: reakcí amoniaku s jiným plynem, katalytickým rozkladem, adsorpcí či spalováním.

Intenzivní chovy drůbeže a prasat jsou významnými producenty amoniaku. S odstraňováním amoniaku ze zemědělských živočišných provozů je mnoho zkušeností. A právě proto se touto problematikou odstraňování budu zabývat v následujících kapitolách. Tyto metody odstraňování jsou dobře přenosné i pro metody odstraňování amoniaku ze sušení čistírenského kalu, kterým se zabývám v mé bakalářské práci.

V současné době je v provozu několik technologií na omezování emisí z chovů zvířat.

- Technologie využívání sušení trusu (snížení emisí amoniaku o 50-90 %)
- Zakrývání skladovacích ploch organických hnojiv (krycí vrstva ze slámy je schopna redukovat emise amoniaku o 40-50 %)

Technologie pro koncovou úpravu vzduchu, který proudí přímo z hal, kde se chovají hospodářská zvířata, jsou například:

- Biofiltrační systém (snížení zápachu o 40-70 %)
- Biologická pračka vzduchu (dokáže odfiltrovat až 90 % prachových částic a amoniaku)
- Chemická pračka vzduchu

1.8.1 Odstraňování emisí amoniaku pomocí biotricklingového filtru

V důsledku anaerobního rozkladu hnoje v intenzivních chovech prasat se do ovzduší uvolňuje nepříjemný zápach, způsobený právě amoniakem a jinými těkavými látkami. Kvůli intenzivnímu zápachu se do provozů instalují biologické filtrace s tradičním biofiltrem nebo biotricklingovým filtrem s pohyblivým ložem. Biofiltrace je velmi účinná metoda, při které se využívají mikroorganismy, které jsou schopné biodegradace a biotransformace škodlivých látek. Biologická filtrace představuje ekologické odstraňování organických látek, některých anorganických látek včetně zapáchajících látek. Ve srovnání s tradičním biofiltrem, biotricklingový filtr s pohyblivým ložem umožňuje snadné ovládání a regulaci celého procesu díky recirkulační kapalině. Recirkulační kapalina poskytuje mikroorganismům dostatečné a trvalé zásobování živinami, rozpuštěným kyslíkem a znečišťujícími látkami. Pohyblivé lože umožňuje odstranění nadbytečné biomasy, čímž zabraňuje nadměrnému zvětšení náplně, a tím zabraňuje rostoucím ztrátám tlaku. Po průchodu plynu skrz náplň biotricklingového filtru, se znečišťující látka rozpouští do recirkulační kapaliny, adsorbuje se na povrch biomasy a biodegraduje (Zápotocký, L., Šváb, M., 2011). Výhody biotricklingového filtru jsou např.: celkové snížení provozních nákladů filtračního zařízení a vzniklá přebytečná biomasa může být potenciální zdroj dusíku.

1.8.2 Adsorpce amoniaku na sorbentu na bázi huminových kyselin

Odstraňování amoniaku, který se uvolňuje z trusu, tedy z podestýlky drůbeže a výkalů, pomocí sorbentu na bázi huminových kyselin (oxihumolitu). Použití sorbentu s huminovými kyselinami se ukázalo jako funkční. Sorbent nasycený čpavkem lze poté použít jako hnojivo bohaté na dusík (Herzing, I., et al. 2001).

1.8.3 Biochar a snížení emisí amoniaku během kompostování

Při kompostování drůbežího hnoje, který je bohatý na dusík, může docházet ke značným únikům dusíku ve formě NH_3 do ovzduší. Biochar díky své sorpční vlastnosti je vhodné používat při kompostování hnoje. Ve studii Janczak, D., et al. (2017) byl biochar přidán v dávkách 0 %, 5 %, 10 % na hmotnost dřeva. Přidání 5 % a 10 % biocharu snížilo emise plynného amoniaku o 30 % a 44 % (Janczak, D., et al. 2017).

1.8.4 Odstraňování amoniaku pomocí chemické reakce s kyselinou sírovou

1.8.4.1 Chemická pračka vzduchu

Chemická pračka vzduchu funguje na principu chemické reakce amoniaku a zředěné kyseliny sírové, která je pomocí trysek rozprašovaná do vzduchu. Ze zmíněné reakce vznikne neutrální síran amonný, který je s prachovými částicemi zachycen v centrální recyklační jednotce. Chemické pračky vzduchu lépe čistí vzduch o vyšší teplotě a jsou schopny snížit emise amoniaku až o 90 %. Zároveň dochází k odstranění cca 95 % prachových částic (Bartoš, P., et al. 2017).

1.8.4.2 Adsorpce amoniaku na zeolitu

Jednou z možností odstraňování amoniaku ze vzduchu je použití adsorpční technologie čištění s náplní vhodného adsorbentu. Tato zařízení jsou využívána např.: v chovech hospodářských zvířat. Jako adsorpční materiály se používají nejčastěji zeolity a aktivní uhlí. Zeolity se díky zvyšující ceně uhlíkatých

adsorpčních materiálů stávají populárnější. Díky jejich vlastnostem mají velmi široké použití v ochraně životního prostředí. Mezi vlastnosti patří např.: schopnost selektivně adsorbovat molekuly plynů a par, schopnost vratně adsorbovat a desorbovat vodu, nebo vyměňovat vlastní kationty za jiné na základě iontové selektivity. V nemocničním prostředí se používají zeolito – uhlíkové filtry, které pohlcují nepříjemné pachy. Díky jejich iontové – výměnným vlastnostem se využívají k záměně sodných iontů za ionty amonné. Amonné ionty se odstraňují z odpadní a pitné vody, právě pomocí zeolitů (Melenová, L., et al. 2003). Nejběžněji se používá přírodní zeolit klinoptilolit, který patří do skupiny heulanditu. Významné ložisko se nachází na východním Slovensku poblíž obce Nižný Hrabovec. Adsorpční kapacitu klinoptilolitu pro amoniak je možné zvýšit úpravami minerálními kyselinami až zhruba na trojnásobek (Melenová, L., et al. 2003). Nejpriznivější výsledky měla dvoustupňová úprava kyselinou sírovou a následně kyselinou fosforečnou. Nádobové vegetační pokusy prokázaly, že amoniak adsorbovaný na zeolitu je možno efektivně využít jako zdroj dusíku při pěstování rostlin (Melenová, L., et al. 2003).

1.8.4.3 Adsorpce amoniaku na biochar impregnovaný kyselinou sírovou

Amoniak z odpadního vzduchu je čím dál častěji odstraňován pomocí suchých adsorbentů, díky své jednoduchosti a ekonomické proveditelnosti v provozu. Pro chemickou adsorpci NH_3 ze vzdušného proudu se alternativně používají adsorbenty impregnované H_2SO_4 , pro zvýšení účinnosti odstraňování NH_3 (Chaisongkroh, N., et al. 2012). Mezi kyselinou sírovou a amoniakem dojde k chemické reakci a vznikne síran amonný $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$. Síran amonný v podobě krystalků je vedlejší produkt, který vzniká a zůstává na adsorbentu. Tento vedlejší produkt může být poté použit jako dusíkaté hnojivo v zemědělství. Ve studii Chaisongkroh, N., et al. (2012) byl jako suchý adsorbent vybráno dřevo kaučuku, ze kterého byl pomocí pyrolýzy připraven biochar. Tento biochar byl použit pro odstranění NH_3 z odpadního vzduchu. Pomocí impregnace biocharu kyselinou sírovou se zvýšila účinnost záchytu amoniaku a vznikl tak kyselý biochar. Účinnost adsorpce NH_3 z odpadního vzduchu pomocí adsorbentu s kyselým kaučukovým dřevem činila 90 % (Chaisongkroh, N., et al. 2012).

2 Biochar

Biochar neboli biouhel je jemnozrnný materiál, který vzniká procesem zvaný pyrolýza. Pyrolýza je termický proces, který probíhá při teplotách 300°C až 600°C, bez přístupu kyslíku. Díky tomuto procesu materiál mění své fyzikální a chemické vlastnosti. Jedná se o porézní uhlíkatý materiál s kompaktním hydrofobním jádrem převážně aromatické struktury opláštěný skořápkou vykazující hydrofilní a chemicky aktivní vlastnosti (povrchové skupiny: -OH, C=O, -COOH), (Gembalová, L., et al. 2016). Biochar je mnohem stabilnější než ostatní formy půdního uhlíku a zůstává v půdě mnohem déle. Surovinou pro výrobu biocharu mohou být různé zdroje organické hmoty, zbytky z lesního i polního hospodářství, z chovu zvířat, i komunálního odpadu. Strukturou je biochar podobný dřevěnému uhlí, avšak biochar je výrazně odolnější vůči mikrobiálnímu rozkladu. Jedna z vlastností využitelná pro ochranu životního prostředí je jeho adsorpční schopnost vůči těžkým kovům a organickým polutantům (pesticidy, PAU, farmaceutické produkty, průmyslové odpady), (Gembalová, L., et al. 2016). Používání biocharu představuje jednu z cest, jak odstraňovat CO₂ ekologickou cestou. Biochar vznikal přirozenou cestou prostřednictvím požárů.

2.1 Velikost specifického povrchu biocharu a jeho absorpční schopnosti

Velikost měrného povrchu (specifického povrchu) A_{spe} je jednou ze základních charakteristik partikulárních látek. Znalost hodnoty této veličiny je potřebná ke studiu sorpčních a adsorpčních procesů, chemické reaktivity pevných látek, výpočtu měrných povrchových energií a k popisu energetické bilance při fragmentaci pevných látek. K jejímu měření je nejčastěji využívána metoda adsorpce plynu na povrchu vzorku, tzv. metoda BET (Jandačka, P., et al. 2011). Nejčastěji se tato veličina vyjadřuje v jednotkách m^2g^{-1} . Jedná se tedy o velikost povrchu připadající na 1 g látky.

Biochar funguje jako sorbent. Sorbenty se vyznačují vysokou sorpční schopností kapalných látek či plynů, specifickým objemem pórů, dobrou tepelnou vodivostí a vysokým vnitřním povrchem (300 – 3000 m^2/g). Pomocí aktivačního

procesu se k původním pórům daného materiálu vytvoří další póry s požadovanou velikostí. Velikost specifického povrchu a objem vzniklých pórů závisí na době a způsobu aktivace.

Touto problematikou se zabývala Smatanová, N., (2013) ve své disertační práci, ve které zjišťovala vliv teploty na sorpční vlastnosti pevných produktů. Z této disertační práce vyplývá, že konečná teplota aktivace 750°C má jednoznačný vliv na sorpční vlastnosti produktu. Při aktivaci teplotě 750 °C činila hodnota specifického povrchu tohoto produktu 1097,3 m²/g.

Z důvodu nižší účinnosti sorpce biocharu pro některé látky př. PAU, je nutné biochar fyzikálně-chemicky modifikovat. Modifikace se provádí různými metodami např. aplikací acido katalyzátoru (kyselina sírová, kyselina citronová), aplikací bazického katalyzátoru (hydroxid draselný), přidáním solí kovů, společnou pyrolýzou s grafenem resp. exfoliovým grafitem. Pro změnu nebo úpravu funkčních skupin na povrchu biocharu se mohou využívat reakce např. aminace, sulfonace či esterifikace (Gembalová, L., et al. 2016).

2.2 Biochar v zemědělství

Prospěšné vlastnosti biocharu znali lidé již před několika tisíci lety. Například indiánští domorodci v Austrálii nebo v deltě řeky Amazonky v Jižní Americe přidávali zuhelnatělé kusy dřeva a jinou organickou hmotu (např.:kosti, exkrementy a popel) do původní ne moc úrodné půdy. Po přidání biocharu se z půdy stala velmi kvalitní tmavá úrodná půda, která je označována jako Terra Preta. V současné době je pro zemědělce využívání biocharu na pole příliš nákladné, jelikož je ho potřeba poměrně velké množství (řádově tuny) a cena biocharu se pohybuje okolo 600 eur za tunu (Schmidt, H., P., 2012).

2.2.1 Zlepšení kvality půd

Biochar působí déle než původní tlející organická hmota, čímž zkvalitňuje půdy v rámci vyšší úrodnosti, stability a navyšuje půdní mikrobiální životnost. Biochar dokáže zadržovat agrochemikálie, čímž snižuje potřebu aplikovat chemická hnojiva (dále pesticidy a herbicidy). Dále napomáhá provzdušňovat jílovité půdy a zadržovat vodu v písčitých půdách. Kontaminovaná půda se stala globálním

problémem pro zemědělství a životní prostředí (Hashemi, S., B., et al. 2017). Avšak díky studii bylo dokázáno, že biochar je schopný adsorbovat těžké kovy př.: kadmium, které kontaminuje půdu. Obsah kadmia v rostlinných tkáních byl snížen díky aplikaci biocharu. U rostlin, ke kterým nebyl biochar přidán, byl obsah kadmia vyšší (Hashemi, S., B., et al. 2017).

Nároky na výrobu kvalitního biocharu zařazuje *Směrnice pro dlouhodobě udržitelnou produkci biohlu* (Guidelines European Biochar Certificate for a sustainable production of biochar).

2.2.2 Zlepšení kvality vlastností biocharu

Studie Wang, Y., Lu, Y., (2016) ukazuje, že eluční rozpouštědlo by mohlo odstranit vedlejší produkty a zlepšit adsorpční kapacitu biocharu. Dále že, po eluci kyselinou se zvýší obsah uhlíku, hydrofobnost a obsah aromatických funkčních skupin. A že po ošetření kyselinou byl značně zvýšen specifický povrch biocharu, také byl zvýšen objem pórů a mezoporézní množství. Tato zjištění vedou k významným důsledkům pro použití biocharu jako přísady do půdy (Wang, Y., Lu, Y., 2016).

2.3 Další využití biocharu

Biochar se dá kromě zemědělství využít i v průmyslových odvětvích.

- Chov hospodářských zvířat - silážní prostředek, doplněk krmiva, přísada do podestýlek, úprava kejdy, při kompostová hnoje
- Stavebnictví - izolace, dekontaminace vzduchu a zemních základů, regulace vlhkosti vzduchu
- Čištění odpadní vody - aktivní uhlíkové filtry, předproplachová přísada
- Čištění pitné vody - mikrofiltry
- Elektronika - polovodiče, baterie
- Ostatní - výplň matrací a polštářů, příměs a tepelné izolace pro funkční prádlo, průmyslová barviva, příměs do mýdel a pleťových krémů

(Schmidt, H.,P., 2012)

2.4 Rizika

Biochar nepochybně představuje řadu potenciálních hospodářských a environmentálních výhod. Stále však existují určité obavy, s jeho využití na zemědělských plochách, jako je možný výskyt toxických sloučenin, například polycyklické aromatické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky a dioxiny. V určité míře je složení biocharu závislé na procesu výroby a surovinách (Zhikun, Z., et al. 2019).

3 Čistírenský kal

3.1 Kal

Kal je podle základní definice suspenze nerozpuštěných látek ve vodě (Dohányos, M., et al. 1998). Čistírenské kaly vznikají při různých procesech používaných při čištění odpadních vod. Hlavní podíl kalu vzniká na městských čistírnách odpadních vod při mechanickém (primárním) a biologickém (sekundárním) čištění odpadní vody. Kal je však pochopitelně produkován také na průmyslových čistírnách odpadních vod. Vlastnosti a složení kalu jsou závislé na skladbě čištěné odpadní vody a na způsobu zpracování kalu před jeho odvozem z objektu ČOV (Černý, J., 2009). Surový kal obsahuje okolo 70 % organických látek v sušině a vzhledem k možné přítomnosti patogenních mikroorganismů je dle zákona klasifikován jako nebezpečný odpad se všemi důsledky z toho plynoucími (Kos, M., 2016).

3.2 Čistírna odpadních vod

Čistírna odpadních vod je zařízení k čištění odpadních vod na úroveň umožňující jejich bezpečné vypouštění do vod povrchových (výjimečně i půdních vrstev). V procesu čištění dochází k odstranění znečištění kombinací fyzikálních a biologických procesů (Kaňka, J., 2013). ČOV se vyskytují v blízkosti nejrozličnějších průmyslových provozů, kde slouží k čištění průmyslových odpadních vod, dále u provozů zemědělské výroby, u obcí a měst, kde slouží k čištění vody komunální a smíšené.

3.2.1 Rozdělení čistíren odpadních vod

ČOV dělíme dle velikosti EO:

- 1) Kategorie do 50 EO (domovní ČOV)
- 2) Kategorie 50–500 EO (malé ČOV)
- 3) Kategorie 500–2 000 EO (kompaktní komunální mechanicko – biologické ČOV)

Malé čistírny odpadních vod

- Žumpa
- Septik
- Balené čistírny
- Kořenové čistírny
- Zemní filtry

3.2.2 Zjednodušený popis čistírny odpadních vod

Technologická linka má celkem tři fáze:

- Mechanické čištění
- Biologické čištění
- Terciární čištění

Následuje kalové hospodářství.

Mechanické čištění slouží pro odstranění nerozpuštěných látek, které tvoří podstatnou část znečištění odpadních vod (Žerava, Z., 2008). Pro toto čištění se využívají např. česle, lapáky písku, lapáky tuku a usazovací nádrže. Pro biologické čištění se využívají aktivační nádrže a dosazovací nádrže. V terciárním čištění dochází k fyzikálně chemickým procesům dle zbytkového znečištění. Využívá se např. odstraňování nutrietů (př.: srážení fosforu), membránová filtrace, pískový filtr nebo kolony s aktivním uhlím.

3.3 Kalové hospodářství

3.3.1 Zjednodušený popis kalového hospodářství

- Zahušťovací nádrž, flotační jednotka
- Vyhnívací nádrž
- Uskladňovací nádrž
- Odvodnění kalu, sušení kalu

Součástí kalového hospodaření bývají plynojemy, které slouží k ukládání bioplynu, který vznikl ve vyhnívací nádrži.

3.3.2 Využití kalu z čistíren odpadních vod

Před tím, než je rozhodnuto jakou metodou kal z ČOV využít, je třeba provést chemický rozbor, abychom zjistili fyzikálně chemické vlastnosti a složení kalu a mohli posoudit, jak s ním dále nakládat (Žerava, Z., 2008).

- Rekultivace
- Kompostování
- Skládkování (v České republice je zakázáno)
- Přímá aplikace do zemědělské půdy

Použití kalů do zemědělské půdy je jedno z nejrozumnějších způsobů použití, díky vysokému zastoupení živin. Hlavně fosforu a dusíku. Ačkoliv existují různé názory na využití kalů především s ohledem na obsah rizikových prvků a organických polutantů, představují kaly výhody v dlouhodobém vlivu na obsah a přijatelnost živin v půdě, obsah organických látek a tvorbu humusu biochemickými vlastnostmi půdy (Černý, J., 2009). V současné době je v zemědělství využíváno přibližně 20 % kalů z ČOV (Žerava, Z., 2008). Příkladem pozitivního použití kalů z čistíren odpadních vod je jejich využití na plantážích rychle rostoucích dřevin (RRD). Hlavně vrb a topolů. Hnojení plantáží rychle rostoucích dřevin čistírenskými kaly lze v současné době považovat za levný, nezávadný a efektivní způsob zneškodňování těchto kalů. Kromě environmentálních výhod jsou plantáže rychle rostoucích dřevin také zdrojem možného zisku z vypěstované biomasy, která se

začíná využívat jako levnější náhrada fosilních paliv. (Kotovicová, J., Vaverková M., 2012).

3.3.2.1 Energetické využití kalů

- Využití bioplynu z procesu anaerobní stabilizace kalu
- Spalování stabilizovaného kalu
- Spoluspalování kalu v cementárnách
- Spalování směsného surového kalu
- Spoluspalování kalu v teplárnách a elektrárnách

3.3.2.2 Další možnosti využití

- Solidifikace

Fyzikálně-chemická metoda, při které dojde ke stabilizaci odpadu na pevný produkt, který se poté uloží na skládky.

- Pyrolýza
- Výroba pelet
- Mokrý oxidace

Oxidaci spalných látek z roztoku či emulze.

(Žerava, Z., 2008)

3.3.3 Biochar z čistírenských kalů

Používání čistírenských kalů na zemědělskou půdu bez jakékoli úpravy není vhodné, jelikož dochází k anaerobním rozkladným procesům kalu. Při rozkladu se uvolňují plyny, např. metan, které mají negativní vliv na životní prostředí. Díky thermochemickému procesu – pyrolýza se současně likvidují látky s endokrinními účinky a další škodliviny. K produkci biocharu z čistírenských kalů je vhodnější pomalá pyrolýza, při které je nárůst teploty pozvolný. Velikost finální teploty je okolo 800°C. Při pomalé pyrolýze vzniká menší množství bio-oleje, a naopak větší množství pyrolýzního plynu, než je tomu u rychlé pyrolýzy. V případě použití vzniklého biocharu na půdu dochází k odejmutí uhlíku z cyklu (sekvestrace) a snižuje se zásadním způsobem uhlíková stopa (Kos, M., 2016). Fyzikální a chemické

vlastnosti vzniklých biocharu závisejí na vlastnostech vstupního materiálu a zvolených podmínek při pyrolýze. Spolehlivým měřítkem udávající rozklad pyrolýzy daného materiálu a také následnou náchylnost biocharu na oxidativní změny v půdě se ukázaly poměry kyslíku, vodíku a uhlíku (O:H, O:C, C:H), (Kos, M., 2016). Největší vliv na vlastnosti vzniklého biocharu má teplota pyrolýzy. Studie Hossaina, M., F., et al.(2010) ukazuje, že biochar z kalu odpadních vod produkovaný při nízkých teplotách (300 ° C, 400 ° C) je kyselý, zatímco při vysoké teplotě (700 ° C) je alkalický. Toto je velmi důležité zjištění pro širší využití biocharu na zemědělské půdě. Dále bylo zjištěno, že koncentrace mikronutrientů (Ca, Fe, Mg, S, Cu a Zn) se zvyšuje s rostoucí teplotou. Teplota pyrolýzy má také vliv na koncentraci těžkých kovů (Zn, Pb, Ni a Cd) ve vyrobeném biocharu (Hossaina, M., F., et al. 2010). Navíc, pyrolýza zvyšuje celkovou koncentraci P a K, avšak celkovou koncentraci N snižuje. Biochar z čistírenských kalů může zlepšovat úrodnost půdy, zvyšovat růst rostlin a snižovat koncentraci těžkých kovů na kontaminovaných půdách (Liu, T., et al. 2013).

Kontaminace vody amoniakem může představovat značné riziko pro přírodní ekosystémy (Tang, Y., et al. 2019). Ve studii Tang, Y., et al. (2019) byl pyrolyzován anaerobní vyhnívající čistírenský kal při teplotách 50 °C, 350°C – 550 °C. Studie zkoumala, který ze vzniklých biocharu bude nejvíce absorbovat amoniak z odpadních komunálních vod. Ukázalo se, že biochar, pyrolyzovaný při 450 °C absorbuje více amoniaku než vzorky biocharu, které vznikly při nižších či vyšších teplotách, a to díky vyššímu specifickému povrchu a hustotě funkčních skupin.

3.4 Rizika čistírenských kalů

Složení kalů z ČOV je velmi pestré a odpovídá tomu, z jakého zdroje dané kaly pocházejí. Kaly obsahují mnoho anorganických a organických látek, které mohou být nezávadné pro jejich další využití. Avšak kromě bezpečných látek mohou obsahovat zbytky chemikálií, odpadní produkty z výroby, ropné látky, léčiva a další nebezpečné látky, které mohou negativně ovlivňovat životní prostředí a lidské zdraví, při jejich následném použití.

Hlavní nebezpečné složky:

- Těžké kovy (Cu, Mo, Ni, Zn)

Mohou způsobovat poškození DNA, denaturaci proteinů, oxidativní stres.

- Polychlorované bifenyly (PCB)

PCB jsou toxické pro ryby a jiné vodní organizmy. Při nadměrném vystavení mohou u člověka způsobit poškození mozku, očí, srdce, imunitního systému, ledvin, jater, rozmnožovacích orgánů, pokožky, štítné žlázy. Dále mohou způsobit rakovinu a negativně ovlivnit vývoj lidského plodu.

- Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

Vznikají jako vedlejší produkty při spalovacích procesech. Představují riziko kvůli jejich bioakumulaci a biokoncentraci v potravních řetězcích.

- Adsorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX)

Hlavním zdrojem je papírenský průmysl a výroba celulózy. Halogenované uhlovodíky jsou karcinogenní, genotoxické a mají schopnost ničit proteiny.

3.5 Legislativa pro nakládání s čistírenskými kaly

Kaly z čistíren odpadních vod jsou vymezeny a popsány v několika zákonech, vyhláškách, normách a směrnících. Nakládání s kaly je uvedeno především v Zákoně č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, který byl změněn Zákonem č. 223/2015 Sb., jehož platnost je od 10. 9. 2015. Tímto zákonem se dále mění Zákon č. 169/2013 Sb., který měnil Zákon č. 185/2001 Sb. a Zákon č. 25/2008 Sb., o integrovaném registru znečišťování životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů. Problematika kalů je upravena Vyhláškou 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

Další právní předpisy, které se věnují problematice nakládání s kaly

- Zákon č. 156/1998 Sb. o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd
- Vyhláška č. 237/2017 Sb. kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů
- Vyhláška č. 377/2013 Sb. o skladování a způsobu používání hnojiv

Evropské normy

- CEN/TR 15473 Characterization of sludges-Good practice for sludges drying (Charakterizace kalů-Správná praxe při sušení kalů)
- ČSN EN 15933 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení pH
- ČSN EN 16192 Charakterizace odpadů – Analýza výluhů
- Směrnice Rady 86/278/EEC ze dne 12. června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání čistírenských kalů v zemědělství

4 Síran amonný

Síran amonný ($\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) je amonná sůl, která se často využívá jako průmyslové hnojivo. Síran amonný obsahuje průměrně 21 % dusíku ve čpavkové formě a 24 % síry. Jako hnojivo bývá nejčastěji ve formě bílého, nažloutlého nebo šedivého prášku či bílých krystalků. Síran amonný patří mezi kyselá hnojiva, proto není vhodné ho používat na půdách, které mají kyselé pH. Díky nízkému pH napomáhá částečně uvolňovat fosfor a některé minerální sloučeniny v půdě. Okyselující účinek síranu amonného je nutno při soustavném používání neutralizovat pravidelným vápněním (Balík, J., 1993). Lze ho smíchat se síranem draselným či superfosfátem. Jako hnojivo se hlavně používá před vegetací plodin, tedy při jarní úpravě půdy. Nejčastěji se jím hnojí řepka, slunečnice, okopaniny, obiloviny, cibuloviny, košťálová zelenina, kukuřice a bobovité plodiny.

Hnojiva, která obsahují síran amonný

- Hnojivo ES - granulované dusíkaté hnojivo
- LOVODASA 25 + 12S - dusíkaté hnojivo
- Dasa 26-13s - bělavé až bílé granulované dusíkaté hnojivo
- DUSADAM 325 – kapalné dusíkaté hnojivo (bezbarvá až dohněda zbarvená, čirá kapalina bez zápachu, případně se slabým zápachem po čpavku)
- LOVOSAN 24+3s – kapalné dusíkaté hnojivo

(web 1)

5 Cíl práce

Tato práce byla zpracována v rámci řešení výzkumného projektu, který se zabýval technologickou optimalizací biologického dosoušení čistírenských kalů pro palivářské účely. Amoniak, který se uvolňuje z kalů v procesu sušení, měl být původně zachytáván v pračce vzduchu (tzv. scrubberu). V průběhu řešení projektu vznikl požadavek otestovat inovativní přístup, který by mohl zajistit nižší přepravní náklady produkovaného síranu amonného. Výsledný produkt by navíc obsahoval biochar jako složku, která může mít pozitivní vliv na kvalitu zemědělské půdy.

Cílem mé bakalářské práce bylo otestovat celkem 10 různých typů materiálů převážně na bázi biocharu. Tyto materiály byly impregnovány zředěnou kyselinou sírovou a následně byla sledována účinnost zachytu amoniaku na jednotlivých materiálech. Materiál s nejlepší účinností zachytu by mohl být použit jako náplň filtrů pro zachyt amoniaku. K testování zachytu amoniaku byly použity: biochar z tvrdého dřeva (dub) připravený při 260°C, 400°C a 600°C, biochar z kalu z ČOV připravený při 200°C, 400°C a 600°C, vysušený anaerobně stabilizovaný kal z ČOV a dřevěné uhlí. Výsledky byly korelovány s velikostí specifického povrchu materiálu a vodoodpudivostí, která byla stanovena jako WDPT (Water Drop Penetration Time).

V druhé fázi pokusu byl použit biochar připravený torefakcí (modifikace pyrolýzního procesu pracující s nižšími teplotami) dvou vzorků materiálu, který byl produkován při poloprovozním testu biologického dosoušení čistírenského kalu a dřevní štěpky. K torefakci byla využita poloprovozní jednotka termické desorpce firmy DEKONTA v technologickém areálu Slaný.

6 Experimentální část

První experiment praktické části sloužil k porovnání 3 vzorků biocharu připraveného z tvrdého dřeva (z důvodu předpokládaného většího specifického povrchu materiálu) při různých teplotách a 3 vzorky biocharu připraveného z vysušeného čistírenského kalu při různých teplotách. Vzorky biocharu byly připraveny ÚCHP AV ČR, v.v.i. (Ústav chemických procesů Akademie věd). Dále byl testován vzorek čistírenského kalu vysušeného při teplotě 105°C a dřevěné uhlí.

V druhém experimentu byly testovány 2 vzorky biocharu připraveného v rámci poloprovozního testování biologického dosoušení, směsi čistírenského kalu a dřevní štěpky. Tyto vzorky poskytla firma DEKONTA, a.s. První vzorek byl vystaven torefakci v poloprovozní jednotky termické desorpce za intenzivního míchání reakční cely (o pracovním objemu 100 l), druhý vzorek byl během procesu torefakce promíchán pouze dvakrát. Pro porovnání byl použit vzorek biocharu z kalu připraveného při teplotě 400°C z předchozího experimentu.

Pro výběr nejvhodnějšího materiálu s ohledem na následující zvětšení měřítka pokusu byly provedeny tři testy:

- impregnace kyselinou sírovou a následná reakce s nadbytkem amoniaku - stanovení množství vzniklého síranu amonného gravimetricky
- vodoodpudivost materiálu
- nasákavost materiálu

U vzorků biocharu odebraných pro druhou část experimentální části z poloprovozní jednotky termické desorpce a byly provedeny pouze dva testy.

- impregnace kyselinou sírovou a následná reakce s nadbytkem amoniaku - stanovení množství vzniklého síranu amonného gravimetricky
- nasákavost materiálu

Všechny vzorky byly testovány na přítomnost polyaromatických uhlovodíků (PAU). Tyto testy provedl MBÚ AV ČR, v.v.i.

6.1 Vzorky

6.1.1 Vzorky pro modelové testy

Hodnoty specifického povrchu u vzorků K-200, K-400, K-600, D-260, D-400 a D-600 poskytl ÚCHP AV ČR, v.v.i. (Ústav chemických procesů Akademie věd). K měření specifického povrchu těchto vzorků byla použita metoda BET, která je založena na adsorpci plynu na povrchu vzorku.

Tabulka č. 1: Přehled používaných materiálů při testech s modelovými vzorky a jejich označení a charakteristika (1)

OZNAČENÍ VZORKŮ	MATERIÁL	VELIKOST SPECIFICKÉHO POVRCHU (m ² g ⁻¹)
K-200	Biochar kalu připravený při teplotě 200°C (torefakce)	7,5
K-400	Biochar kalu připravený při teplotě 400°C	75
K-600	Biochar kalu připravený při teplotě 600°C	70
K-V	vysušený anaerobně stabilizovaný kal (kapacita 70 tis. e.o.)	
D-260	Biochar tvrdého dřeva (dub) biochar připravený při teplotě 260°C (při teplotě 200°C nedošlo k žádným změnám)	≤ 1
D-400	Biochar tvrdého dřeva (dub) připravený při teplotě 400°C	212
D-600	Biochar tvrdého dřeva (dub) připravený při teplotě 600°C	410
ČU	Dřevěné uhlí	

6.1.2 Vzorky z poloprovozní jednotky

Vzorek biocharu vzniklý během testu torefakce č. 1 v poloprovozní jednotce termické desorpce byl označen jako RUN III (pocházel ze třetího poloprovozního cyklu biosušení) a biochar vzniklý v rámci testu torefakce č. 2 byl označen jako RUN IV (pocházel ze čtvrtého poloprovozního cyklu biosušení). Z obou vzorků biocharu byly odebrány tři podvzorky s odlišným místem odběru v poloprovozní jednotce

(označ. 1-3). Přehled označení vzorků je uveden v tabulce č. 2. Materiál byl vystaven torefakci, která trvala přibližně 3 hodiny pro každý test a maximální teplota činila 250°C. Průběh teploty a tlaku při torefakci je znázorněn v příloze 8. Během torefakce vzorku RUN-III byl materiál v reaktoru průběžně promícháván. Při torefakci vzorku RUN-IV byl promíchán pouze dvakrát, aby nedošlo k rozpadu výsledného produktu na jemný prášek a zůstala zachována struktura původního materiálu. Ten by pak teoreticky mohl být po impregnaci používán přímo jako náplň filtrů, zatímco jemný biochar je nutné předem granulovat.

Tabulka č. 2: Přehled používaných materiálů při testech s poloprovozními vzorky a jejich označení (2)

OZNAČENÍ VZORKŮ	MATERIÁL
RUN-III-1	Biochar směsi vysušeného kalu z ČOV a dřevní štěpky připravený při torefakci-intenzivní míchání během torefakce
RUN-III-2	Biochar směsi vysušeného kalu z ČOV a dřevní štěpky připravený při torefakci -intenzivní míchání během torefakce
RUN-III-3	Biochar směsi vysušeného kalu z ČOV a dřevní štěpky připravený při torefakci -intenzivní míchání během torefakce
RUN-IV-1	Biochar směsi vysušeného kalu z ČOV a dřevní štěpky připravený při torefakci- promícháno 2x během torefakce
RUN-IV-2	Biochar směsi vysušeného kalu z ČOV a dřevní štěpky připravený při torefakci - promícháno 2x během torefakce
RUN-IV-3	Biochar směsi vysušeného kalu z ČOV a dřevní štěpky připravený při torefakci- promícháno 2x během torefakce
K-400	Biochar kalu připravený při teplotě 400°C

6.2 Pomůcky a chemikálie

6.2.1 Pomůcky

Síta o velikosti ok 2,5 mm a 1 mm, filtrační papír, kladivo, kádinky (různé objemy), chemická lžička, odměrný válec, skleněná tyčinka, sušárna, filtrační papír (cellulose nitrate membrane filters - 0,45µm), fritra s vývěvou, alobal, váha, uzavíratelné sklenice, Petriho misky, automatická pipeta, kovová lžička, alobal, špejle, sušárna, digestoř, analytická váha, kapátko, stopky

6.2.2 Chemikálie

- amoniak (vodný roztok 25-29% čistý, výrobce: Ing. Petr Švec)
- kyselina sírová (96% p.a., výrobce: PENTA, Ing. Petr Švec)
- deionizovaná voda

6.3 Použité metody

6.3.1 Impregnace kyselinou sírovou a následná reakce v nadbytku amoniaku - stanovení množství vzniklého síranu amonného gravimetricky

Principem tohoto pokusu je impregnace daného materiálu 50% kyselinou sírovou (H_2SO_4). Takto naimpregnovaný materiál vystavit výparům amoniaku (NH_3). Amoniak reaguje na povrchu daného materiálu společně s kyselinou sírovou na síran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ podle rovnice 1.



Nejprve byly všechny vzorky přesítovány. K testům byla použita frakce v rozmezí 1 mm až 2,5 mm. Dále bylo naváženo 10 g z každého vzorku do kádinky (vzorek černého uhlí a kalu V bylo zapotřebí rozrušit kladívkem). Pomocí křížového pravidla byla 96% kyseliny sírové naředěna vodou tak, aby vznikl 50% roztok kyseliny sírové. Poté bylo ke každému vzorku přilito 50 ml 50% kyseliny sírové. Vzniklá suspenze byla intenzivně míchána skleněnou tyčinkou po dobu 1 minuty. Přebytková kyselina sírová byla odstraněna pomocí frity s vývěvou. Po odsání přebytkové vlhkosti byl impregnovaný materiál přemístěn do skleněných kádinek a sušen při 60 °C do konstantní hmotnosti.

Záchyt amoniaku na impregnovaný biochar

Vzorky impregnovaného biocharu byly nejprve předsušeny v sušárně při 60°C po dobu 1 hodiny. Kádinky o objemu 25 ml s vloženým míchátkem (dřevěná špejle) byly předem zváženy. Poté bylo do každé kádinky s míchátkem (zůstalo v kádince po celou dobu trvání pokusu) odváženo po 3 g vzorku. Pracovalo se vždy ve třech paralelách. Do neprodyšně uzavíratelných sklenic bylo umístěno vždy po

třech kádinkách se vzorky a na dno sklenice bylo automatickou pipetou vpraveno vždy 10 ml amoniaku. Sklenice byly po uzavření ponechány v digestoři při laboratorní teplotě.

V následujících dnech byly průběžně prováděny kontroly vzorků, při kterých byl zjišťován hmotnostní přírůstek síranu amonného. Při kontrolách byly vzorky vždy promíchány. Při poslední kontrole, při které již nedocházelo k přírůstku hmotnosti, byly vzorky vysušeny při 60°C po dobu 60 min. a po vychladnutí zváženy na analytických vahách.

6.3.2 Nasákavost materiálu

Vzorky byly nejprve předsušeny na Petriho miskách v sušárně (1 hodina, 105°C). Po vyjmutí ze sušárny bylo odváženo 3krát 2 g od každého vzorku na analytických vahách. Po zvážení byl každý vzorek zalit 10 ml deionizovanou vodou. Každým vzorkem bylo mícháno zhruba 1 minutu. Obsah každé misky byl přemístěn na vrstvu předem připravených filtračních papírů a ponechán 15 minut. Po odsátí přebytečné vody na filtračních papírech byl stanoven obsah sušiny v jednotlivých vzorcích (odvážením 2 g na předem zvážené Petriho misky, vysušením při 105°C do konstantní hmotnosti).

6.3.3 Stanovení obsahu polyaromatických uhlovodíků (PAU)

Při pyrolýze biomasy existuje riziko vzniku polyaromatických uhlovodíků ve výsledném biocharu (Gembalová, L., et al. 2016). Výsledky analýzy vybraných PAU (naftalenu, acenaftenu, 1-methyl fenantrenu, acenaftylenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pyrenu, benz(a)antracenu, chrysenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pyrenu, indeno(1,2,3-c,d)pyrenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(g,h,i)perylenu) laskavě poskytl MBÚ AV ČR, v.v.i.

6.3.4 Vodoodpudivost materiálu – hydrofobita

Hydrofobita půdy se stále častěji ukazuje jako jeden z klíčových faktorů v oblasti hydrologie (Letey, J., et al. 2000). Půdní vodoodpudivost ovlivňuje infiltraci vody, odpařování, erozi a hydrologickou rovnováhu půd (Leelamanie, D., et al. 2010). Pro měření půdní vodoodpudivosti existuje několik metod, např. test molarity a etanolových kapiček (MED), metoda kapilárního vzestupu (CRM) a metoda poklesu kapky (SDM).

Ve studii Letey, J., et al. (2000) je popsána metoda WDPT - Water Drop Penetration Time. Princip této metody je založen na měření doby potřebné k vsáknutí kapky deionizované vody do vrstvy testovaného materiálu. Pro větší přesnost je měření provedeno desetkrát a výsledný čas vsáknutí je vyjádřen jako průměr těchto hodnot.

Nejprve byly od každého vzorku naváženy 4 gramy testovaného materiálu (frakce 1 - 2,5 mm). Tento materiál byl v Petriho miskách rozprostřen a přitlačen kovovou lžičkou. Poté byly vzorky zality cca 10 ml deionizované vody a poté vysušeny v sušárně do konstantní hmotnosti při 60°C. Test spočíval v postupném kapání deionizované vody kapátkem na povrch materiálu a měření času potřebného k zasáknutí kapky. Měření bylo opakováno vždy 10x pro každou Petriho misku (kapka byla aplikována vždy na nové – suché místo).

6.4 Výsledky

6.4.1 Výsledný záchyt amoniaku na impregnovaném materiálu kyselinou sírovou

6.4.1.1 Výsledky záchytu amoniaku na materiálu modelových testů

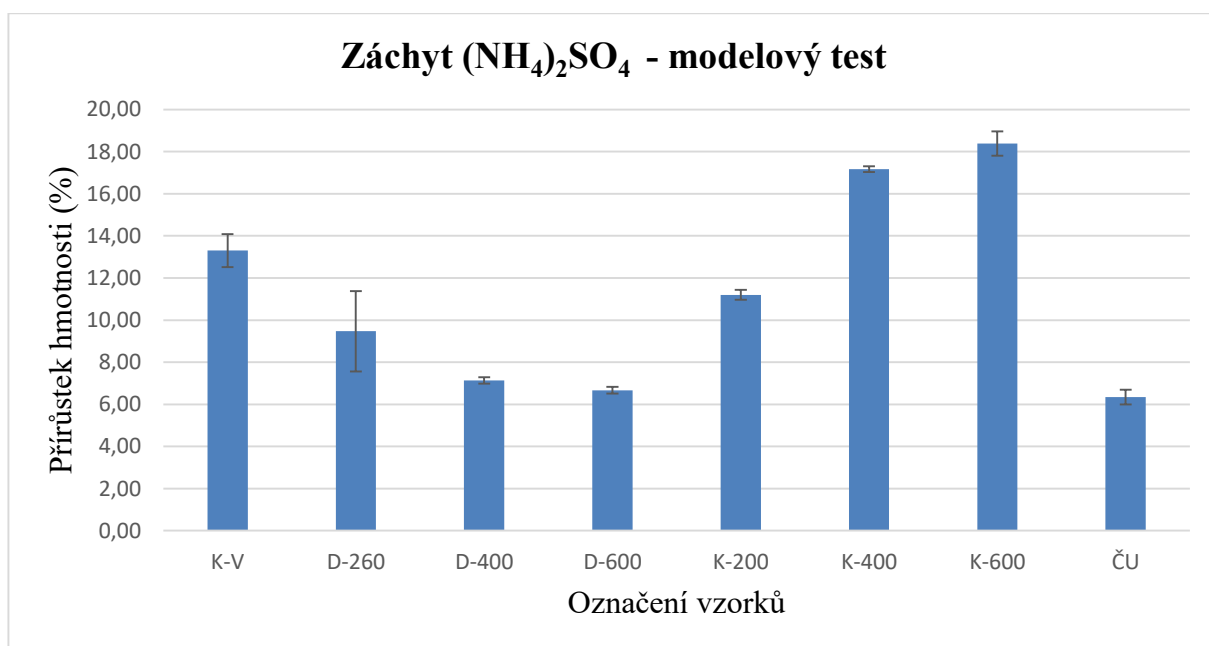
Největší procentuální přírůstek síranu amonného byl pozorován u vzorku K-600. Tedy na biocharu z kalu z ČOV vzniklého pyrolýzou při 600°C. Procentuální přírůstek hmotnosti všech vzorků je uveden v grafu č. 1. Chybové úsečky znázorňují směrodatnou odchylku výběru.



Obr. 1: Přírůstek síranu amonného po 15 minutách na vzorku D-600 a K-V. (foto Nikola Kozlíková)



Obr. 2: Přírůstek síranu amonného na materiálu modelových testů. (foto Nikola Kozlíková)

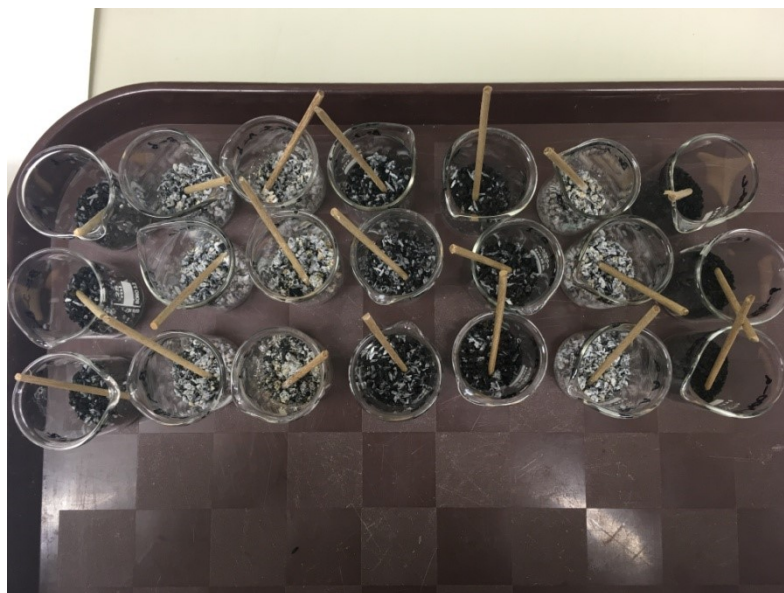


Graf č. 1: Záchyt síranu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na jednotlivých vzorcích materiálů modelových testů

Pomocí funkce korelace v programu Excel bylo zjišťováno, zda existuje závislost mezi průměrným přírůstkem hmotnosti síranu amonného a velikostí specifického povrchu daných vzorků. Hodnota korelačního koeficientu $-0,7$ znamená, že korelace mezi průměrným přírůstkem hmotnosti síranu amonného a velikostí specifického povrchu je silná, ale nepřímá.

6.4.1.2 Výsledky zachytu amoniaku na vzorky z poloprovozních testů

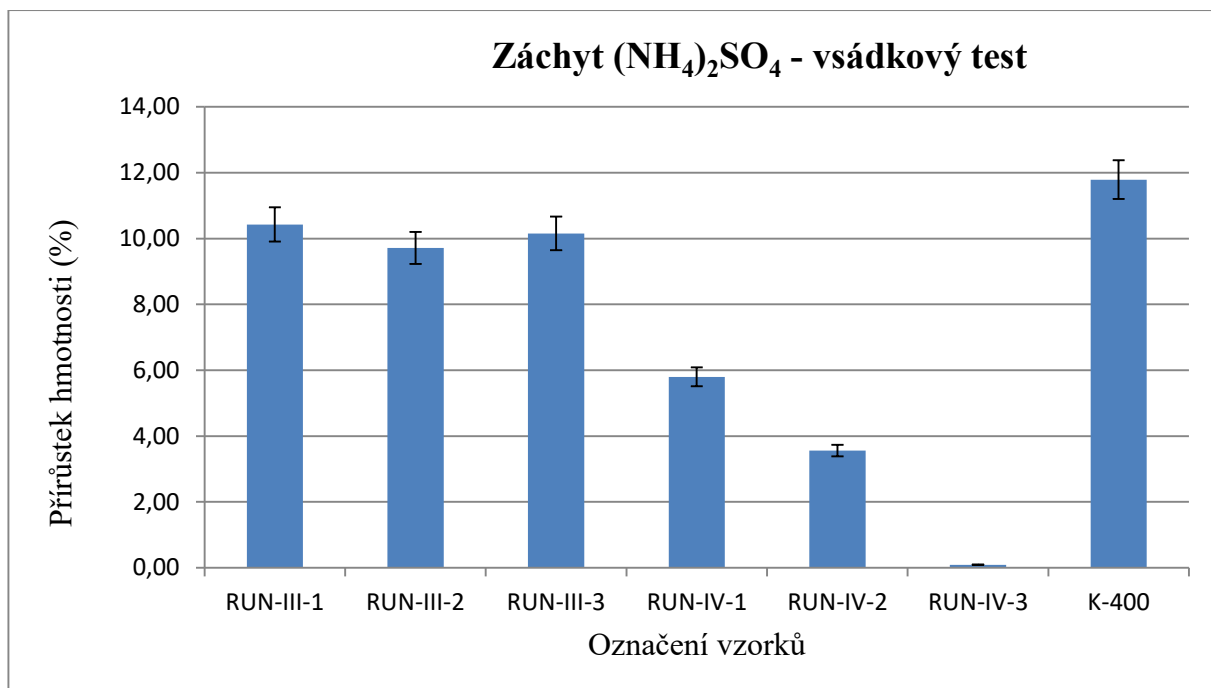
Nejvíce síranu amonného se zachytilo na vzorku K- 400. Tedy na biocharu kalu z ČOV vzniklého pyrolýzou při 400°C. Hmotnostní přírůstky u všech vzorků jsou uvedeny v grafu č. 2. Chybové úsečky znázorňují směrodatnou odchylkou výběru.



Obr. 3: Přírůstek síranu amonného po 1. kontrole (foto: Nikola Kozlíková)



Obr. 4: Přírůstek síranu amonného na materiálu z poloprovozní jednotky (foto: Nikola Kozlíková)



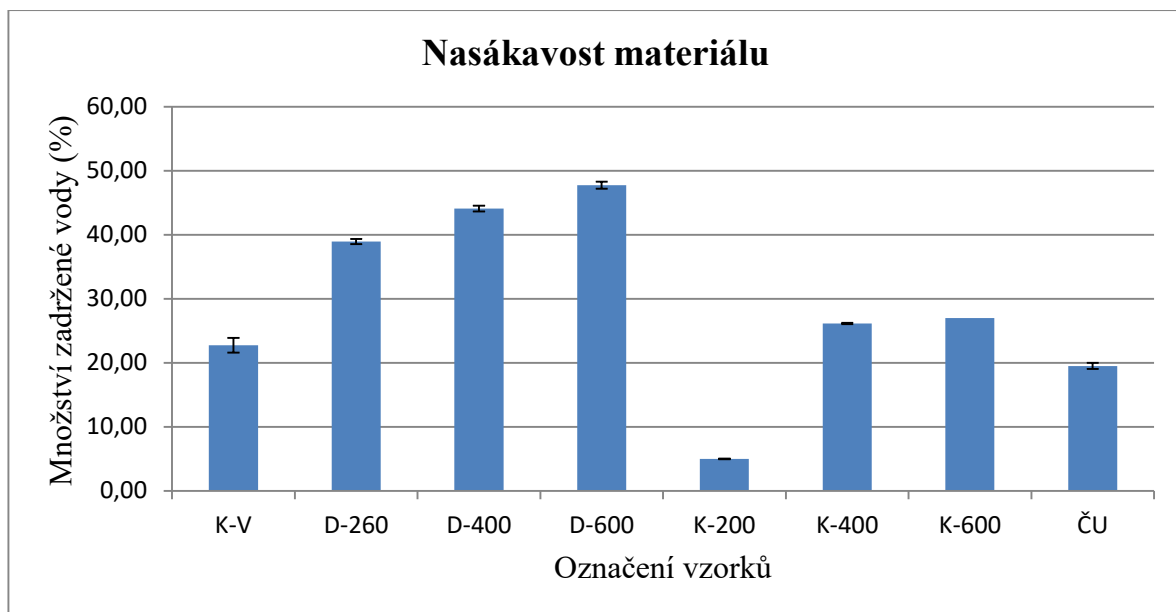
Graf č. 2: Záchyt síranu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na jednotlivých vzorcích materiálů z poloprovozní jednotky

Z grafu je patrný výrazný rozdíl v homogenitě vzorků odebraných z testu RUN III (intenzivní míchání reaktoru) a RUN IV (promícháno pouze dvakrát během procesu torefakce).

6.4.2 Nasákavost materiálů

6.4.2.1 Vzorky modelových testů

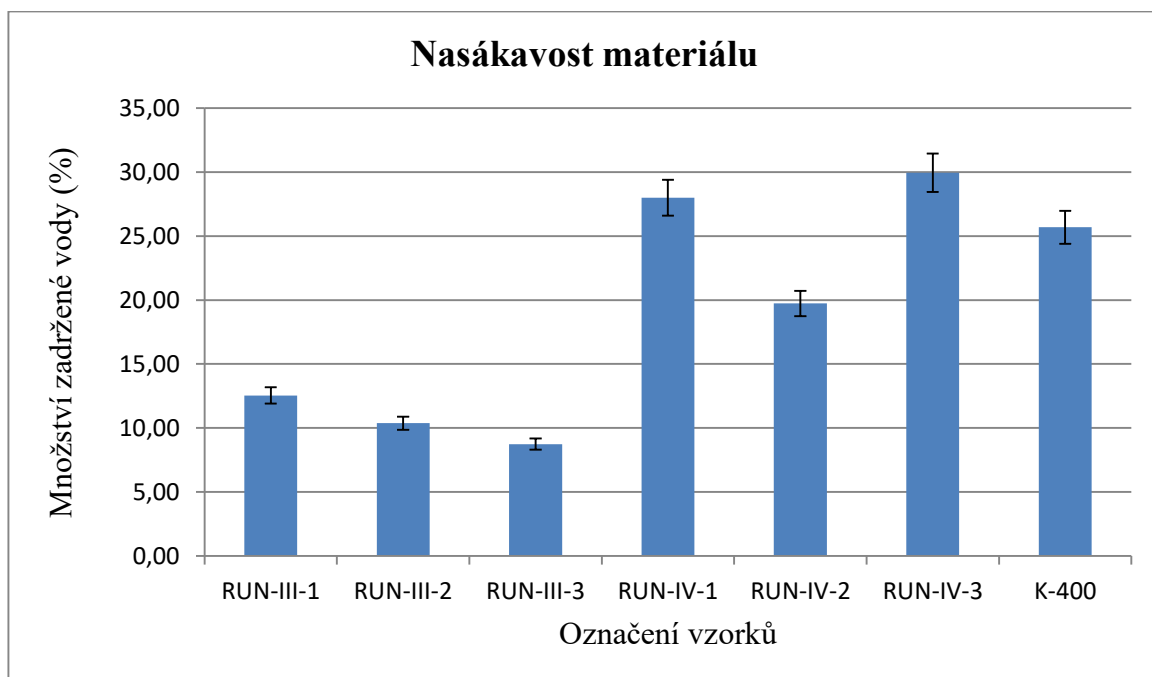
Test simuloval proces impregnace materiálu kyselinou sírovou. Cílem bylo zjistit kapacitu materiálu zadržet použitou deionizovanou vodu. Největší množství vody byl schopen zadržet vzorek D- 600. Tedy vzorek biocharu dřeva vzniklý pyrolýzou při 600°C . Hodnoty zjištěné pro všechny testované vzorky jsou uvedeny v grafu č. 3. Pomocí funkce korelace bylo zjišťováno, zda existuje závislost mezi průměrným přírůstkem hmotnosti síranu amonného a nasákavostí vody daných vzorků. Hodnota korelačního koeficientu u této závislosti byla -0,5124. Tedy, že korelace mezi průměrným přírůstkem hmotnosti síranu amonného a nasákavostí vody materiálu je silná, ale nepřímá.



Graf č. 3: Množství zadržené vody v jednotlivých vzorcích materiálů modelových testů

6.4.2.2 Vzorky z poloprovozních testů

Schopnost zadržet vodu u jednotlivých vzorků je znázorněna v grafu č. 4.



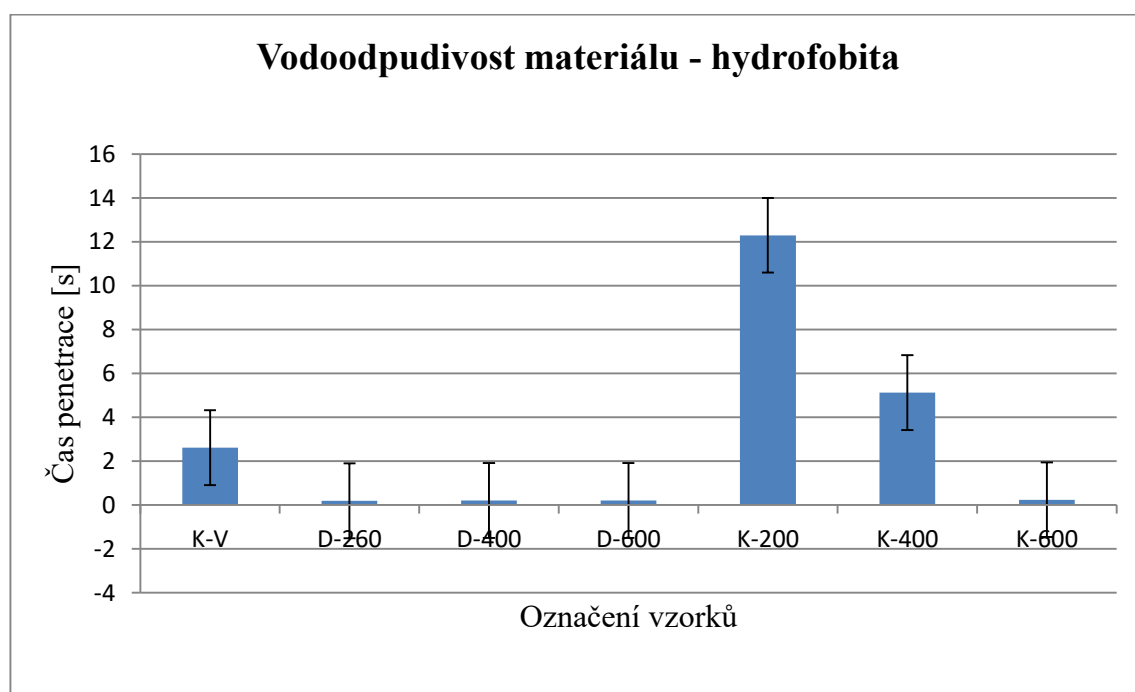
Graf č. 4: Množství zadržené vody v jednotlivých vzorcích materiálů z poloprovozní jednotky

6.4.3 Obsah polyaromatických uhlovodíků

Obsah všech sledovaných PAU u vzorků z modelových testů byl pod mezí detekce použité metody. Během procesu pyrolýzy tedy nedocházelo k nežádoucímu vzniku těchto látek, a to ani při nejvyšší použité teplotě 600°C.

6.4.4 Vodoodpudivost materiálu – hydrofobita

Takzvaný WDPT test na nejvyšší vodoodpudivost byl u vzorku K- 200. Tedy vzorek biocharu kalu z ČOV vzniklý pyrolýzou při 200°C. Výsledky měření času vsáknutí kapky vody jsou průměrem 10 měření každého vzorku a jsou uvedeny v grafu č. 5.



Graf č. 5: Měření vodoodpudivosti materiálu - hydrofobity

7 Diskuze

Ve studii Ciahotný, K., et al. (2006) dosahoval větší absorpce amoniaku naimpregnovaný klinoptilolit kyselinou než přírodní, dále ve studii Huang, Ch., et al. (2008) dosahovalo naimpregnované aktivní uhlí kyselinou dusičnou menší absorpci nežli biochar z kaučukového dřeva naimpregnovaný kyselinou sírovou ve studii Chaisongkroh, N., et al. (2012). V porovnání s výsledky množství zachyceného amoniaku v předchozích studiích bylo stanoveno, že pro náš výzkum budou všechny materiály impregnovány zředěnou kyselinou sírovou.

Dle původního očekávání se předpokládal největší záchyt amoniaku na materiálu s největším specifickým povrchem, tedy na biocharu z dubového dřeva. Dále bylo předpokládáno, že mezi vlastnostmi materiálu jako jsou velikost specifického povrchu, nasákavost a schopnost záchytu síranu amonného existuje přímá úměra. Korelační test tento předpoklad nepotvrdil. Tyto skutečnosti vedou k závěrům, že mechanismů, které ovlivňují fyzikální a chemické vlastnosti absorbentů, bude více a nejsou zřejmě popsány metodami, které jsem použila v mé bakalářské práci. Kapacitu materiálu pro záchyt amoniaku nebylo možné odhadnout ani na základě měření vodoodpudivosti materiálu před jeho impregnací kyselinou.

Velikost specifického povrchu materiálu klesá s teplotou pyrolýzy, proto bylo předpokládáno, že větší účinnost záchytu amoniaku budou mít vzorky, které vznikly při vyšších teplotách. Nicméně při mém testování se ukázalo, že teplota pyrolýzy nemá tak výrazný vliv na účinnost záchytu amoniaku. Mohu tedy konstatovat, že velikost specifického povrchu má určitý vliv na přímou adsorpci amoniaku, nicméně větší a rozhodující vliv má mezistupeň impregnace biocharu kyselinou, která vede k nepředvídatelnosti výsledků.

Po vyhodnocení výsledků jednotlivých testů vykazovaly nejvyšší kapacitu pro záchyt amoniaku materiály K-400 a K-600, tedy biochar připravený z čistírenského kalu při teplotách 400°C a 600°C. Poměrně vysoký záchyt byl pozorován také pro vysušený čistírenský kal a vzorek K-200. Vysušený čistírenský kal však není dále použitelný pro zvětšené měřítko pokusu, protože při manipulaci s ním docházelo k uvolňování nepříjemného zápachu a při impregnaci kyselinou došlo k nežádoucí změně konzistence, takže by materiál nemohl být dále granulován a používán jako náplň filtrů. Při zvětšování měřítka přípravy sorpčního materiálu byl

biochar připraven ze směsi čistírenského kalu a dřevní štěpky předsušené pomocí procesu biosušení. Pracovalo se s poloprovozní jednotkou termické desorpce o vnitřním objemu reaktoru 100 l a na základě výsledků testů s modelovými vzorky byl zvolen kompromis – torefakce při 250°C. Toto řešení mělo u vzniklého biocharu zajistit dostatečnou kapacitu zachytu pro amoniak a zároveň ekonomicky přijatelné řešení z hlediska spotřeby energie.

Rozdíl účinnosti zachytu amoniaku u vzorků RUN – III a RUN – IV je možné vysvětlit různou homogenitou vzorků, která je zřejmě způsobená rozdílným režimem promíchávání materiálu v průběhu torefakce v poloprovozním reaktoru o objemu 100 l. Vzorky RUN – III měly oproti vzorkům RUN – IV výrazně větší účinnost zachytu amoniaku na svém povrchu. Materiál RUN – III byl při torefakci kontinuálně promícháván a výsledný materiál měl práškovou konzistenci. Naopak materiál RUN – IV byl při torefakci promícháván každých 30 minut a na výstupu stále obsahoval viditelné zbytky dřevní štěpky.

Použití biocharu z čistírenských kalů jako náplň filtrů představuje několik výhod – výroba biocharu z čistírenských kalů je méně ekonomicky i technologicky náročná nežli výroba biocharu ze dřeva, dále řeší otázku nakládání s čistírenskými kaly jako odpadu a tím i přispění ke zlepšení stavu životního prostředí.

8 Závěr

Cílem mé bakalářské práce bylo otestovat celkem 10 různých druhů pevných materiálů a vytipovat nejvhodnější materiál pro použití jako náplň filtrů na záchyt amoniaku, který se vyskytuje v odpadním vzduchu. Tento způsob záchytu amoniaku by mohl výhledově nahradit tzv. scrubbery (pračky vzduchu).

Materiály byly testovány pomocí několika experimentů. Bylo zjišťováno, zda kapacita pro záchyt amoniaku u biocharu nebo testovaného materiálu předem impregnovaného 50% kyselinou sírovou souvisí s parametry, jako je vodoodpudivost materiálu - hydrofobita, nasákavost materiálu a velikost specifického povrchu. Dále byla ověřena přítomnost polyaromatických uhlovodíků (PAU), které mohou vznikat při vyšších teplotách pyrolýzy.

Největší procentuální přírůstek hmotnosti, tedy největší množství zachyceného síranu amonného bylo pozorováno u vzorku K – 600. Tedy biochar kalu z ČOV připravený při teplotě 600°C, jehož specifický povrch činil 70 m²/g.

Z materiálů připravených v poloprovozní jednotce termické desorpce měl větší kapacitu pro záchyt amoniaku vzorek označený RUN-III, který byl během procesu torfakce průběžně promícháván, což vedlo k vyšší homogenitě výsledného produktu.

Seznam použité literatury

Balík, J., (1993) Základy výživy rostlin. Institut výchovy a vzdělávání MZe ČR v Praze. 36 str.

Bartoš, P., et al. (2017) Emise amoniaku a zápachu z intenzivních chovů drůbeže a prasat ve vztahu k závěrům o BAT. Ministerstvo zemědělství, JKA s.r.o., K. Weise 2619, 370 04 České Budějovice. 64 str.

Ciahotný, K., et al. (2006) Removal of ammonia from waste air streams with clinoptilolite tuff in its natural and treated forms. Adsorption (2006) 12:219–226 DOI 10.1007/s10450-006-0148-x

Černý, J., (2009) Využití odpadů z ČOV jako zdroje organických látek a živin. <https://biom.cz/cz/projekty/konference-racionalni-pouziti-hnojiv-2009>

Dohányos. M., et Zábranská, J., (1998) Vybrané kapitoly z technologie vod II: Anaerobní čištění odpadních vod a stabilizace kalů. Praha: VŠCHT, 1988. ISBN

Gembalová, L., et al. (2016) Biochar - ekologický produkt a jeho uplatnění v ochraně životního prostředí. Ochrana obyvatelstva – zdravotní záchranářství 2016, 24 - 31

Hashemi, S., B., et al. (2017) Biochar Effect on Cadmium Accumulation and Phytoremediation Factors by Lavender (*Lavandula stoechas* L.). Open Journal of Ecology, 7, 447-459. <https://doi.org/10.4236/oje.2017.77031>

Herzing, I., et al. (2001) Effects of a humine acid-based sorbent on the concentration of ammonia in broiler houses. Archiv fur Geflugelkunde 65, 2001, 246-250

Huang, Ch., et al. (2008) Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. Journal of Hazardous Materials 159 (2008) 523–527. www.elsevier.com/locate/jhazmat

Chaisongkroh, N., et al. (2012) Modeling and optimization of ammonia treatment by acidic biochar using response surface methodology. Songklanakarin of Science and Technology. 34(4). 423 – 432, Jul. - Aug. 2012 <http://www.sjst.psu.ac.th>

- Chamseddine, G., (2019) The Heat Treatment Severity Index: A new metric correlated to the properties of biochars obtained from entrained flow pyrolysis of biomass ELSEVIER, Fuel 244 (2019) 61–68. www.elsevier.com/locate/fuel
- Chýlková, J., et al. (1995) Využití pasivní dozimetrie ke stanovení amoniaku v pracovním prostředí. Vodní hospodářství 10: 312
- Janczak, D., et al. (2017) Biochar to reduce ammonia emissions in gaseous and liquid phase during composting of poultry manure with wheat straw. Waste Management 66 (2017) 36–45. www.elsevier.com/locate/WasteManagement
- Jandačka, P., et al. (2011) Velikost povrchu partikulárních látek. Chemické Listy 105, 146 - 155 (2011)
- Kaňka, J., (2013) Provozování a bezpečnost stok a čistíren odpadních vod. České Budějovice: Vysoká škola evropských a regionálních studií, 112 s.
- Kvasničková, A., (2003) Využití emisí amoniaku ze živočišné produkce v rostlinné výrobě. Agronavigator 11
- Kos, M., (2016) Čistírenský kal – obnovitelný zdroj pro výrobu paliva a hnojiva. SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací, číslo 1/2016, 16-19
- Kotovicová, J., Vaverková M., (2012) Výzkum možností využití kalů z čistíren odpadních vod na plantážích rychle rostoucích dřevin. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae (Bratislava) Vol. 20, 1(2012): 29-37 ISSN 1335-0285
- Leelamanie, D., et al. (2010) Characterizing water repellency indices: Contact angle and water drop penetration time of hydrophobized sand. . Volume 54, 2008 - Issue 2, 179 – 187. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2007.00232.x>
- Letey, J., et al. (1999) Approaches to characterize the degree of water repellency. Journal of Hydrology 231 – 232 (2000) 61 – 65. www.elsevier.com/locate/jhydrol
- Hossaina, M., F., et al. (2010) Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar: ELSEVIER, Journal of Environmental Management, 223 – 228 www.elsevier.com/locate/jenvman

Melenová, L., et al. (2003) Odstraňování amoniaku z odpadních plynů adsorpcí na zeolitech a jejich následné využití v zemědělství. Chemické listy 97, 562 – 568 (2003)

Schmidt, H., P., (2012) 55 Uses of Biochar. Ithaka Journal 1/ 2012: 286–289
<http://www.ithaka-journal.net/55-anwendungen-von-pflanzenkohle>)

Smatanová, N., (2013) Tepelné zpracování biomasy a uhlí s následným využitím pevných produktů. Disertační práce, Vysoká škola báňská – Technická univerzita, Ostrava, Hornicko – geologická fakulta, Institut environmentálního inženýrství

Šantrůček, J., et al. (2018) Stabilní izotopy biogenních prvků. Použití v biologii a ekologii. Academia Praha 2018. 175

Liu, T., et al. (2013) Nutrients and Heavy Metals in Biochar Produced by Sewage Sludge Pyrolysis: Its Application in Soil Amendment. Pol. J. Environ. Stud. Vol. 23, No. 1 (2014), 271-275

Wang, Y., Lu, Y., (2016) Effect of Acid Elution on the Surface Structure Characteristics and Spectral Characteristics of Biochars.

[Guang pu xue yu Guang pu fen xi = Guang pu](#). Oct 2016, 36(10):3292-3296

Tang, Y., et al. (2019) Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater: ELSEVIER, Journal of Cleaner Production 209 (2019) 927 – 936
[www.elsevier.com/ locate/jclepro](http://www.elsevier.com/locate/jclepro)

Zapletal, M., Chroust, P., (2006) Hodnocení efektivity snižování emisí amoniaku, přístupy a zkušenosti u nás a v zahraničí. (MŽP: 820/08/07) EKOTOXA s.r.o., Centrum pro životní prostředí a hodnocení krajiny

Zápotocký, L., Šváb, M., (2011) Removal of ammonia emissions from waste air in a biotrickling filter: pilot – scale demonstration in real conditions. Central European Journal of Chemistry. 10(4). 1049 – 1058

Zhikun, Z., et al. (2019) Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. ELSEVIER, Energy 171 (2019) 581 - 598.
www.elsevier.com/locate/energy

Žerava, Z., (2008) Čistírenské kaly- současnost a budoucnost, Brno. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního a ekologického inženýrství

Internetové zdroje:

Web 1 - <https://www.agrofert.cz/ke-stazeni/etikety-hnojiva?limit=All>

Web 2 - <https://www.irz.cz/node/116#ovzdusi>

Web 3 - https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Amoniak_Karta_latky_11012019.pdf

Přílohy

Příloha 1: Síran amonný na vzoru K- V, detail.

Příloha 2: Pokus vsakování materiálu. Vzorek K- 200.

Příloha 3: Pokus nasákavost materiálu.

Příloha 4: : Síran amonný na vzorku K-400, detail.

Příloha 5: Síran amonný na vzorku BR-1-A, detail.

Příloha 6: Nasákavost materiálu.

Příloha 7: Příprava poloprovozní jednotky termické desorpce pro torefakci kalů z ČOV.

Příloha 8: Průběh teploty a tlaku v reaktoru během torefakce směsi kalu a dřevní štěrky.



Příloha 1: Síran amonný na vzoru K- V, detail. (foto Nikola Kozlíková)



Příloha 2: Pokus vsakování materiálu. Vzorek K- 200. (foto Nikola Kozlíková)



Příloha 3: Pokus nasákavost materiálu. (foto Nikola Kozlíková)



Příloha 4: Síran amonný na vzorku K-400, detail. (foto Nikola Kozlíková)



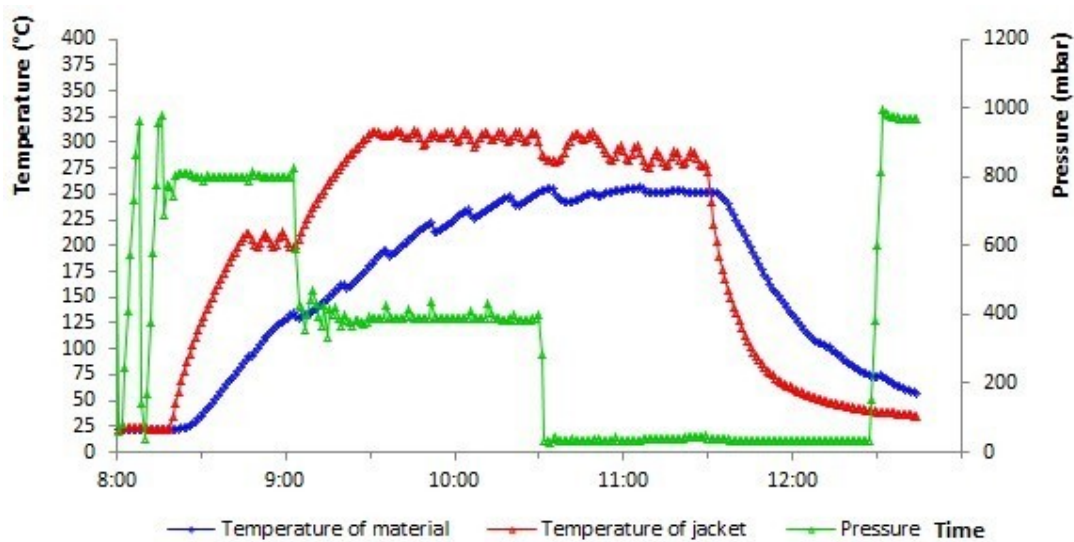
Příloha 5: Síran amonný na vzorku BR-1-A, detail. (foto Nikola Kozlíková)



Příloha 6: Nasákavost materiálu. (foto Nikola Kozlíková)



Příloha 7: Příprava poloprovozní jednotky termické desorpce pro torefakci kalů z ČOV (foto RNDr. Petra Innemanová, Ph.D.)



Příloha 8: Průběh teploty a tlaku v reaktoru během torefakce směsi kalu a dřevní štěrky (zdroj: RNDr. Petra Innemanová, Ph.D.)